

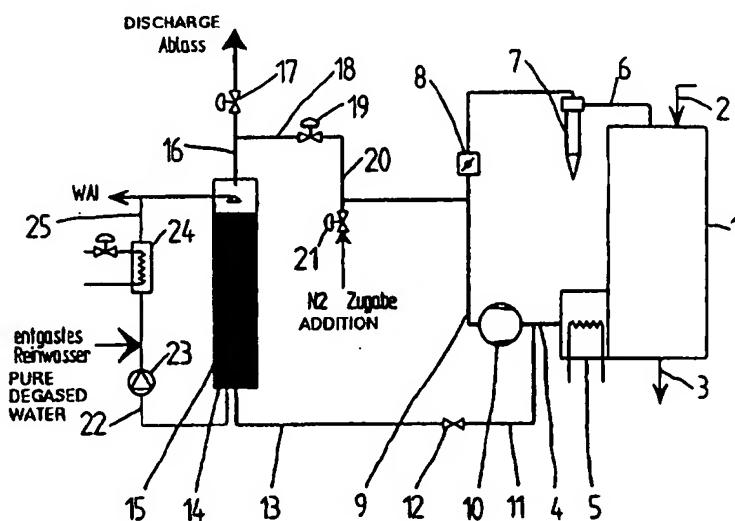
(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  C08G 69/28, 69/46, C08J 3/00, 5/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/24389  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Juli 1997 (10.07.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH95/00307  (22) Internationales Anmeldedatum: 27. December 1995 (27.12.95)		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, KR, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): RHONE-POULENC VISCOSUISSE S.A. [CH/CH]; Patentabteilung IB, CH-6021 Emmenbrücke (CH).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BERGER, Luzius [CH/CH]; Rosenstrasse 19, CH-6010 Kriens (CH). STEHR, Hans [CH/CH]; Kuhbühl 4, CH-6043 Adligenswil (CH). ZEMP, Niklaus [CH/FR]; 7, impasse Marcel-Ricard, F-81000 Albi (FR).  (74) Anwalt: HERRMANN, Peter; Rhône-Poulenc Viscosuisse S.A., Patentabteilung IB, CH-6021 Emmenbrücke (CH).		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: PROCESS FOR SUBSEQUENT CONDENSATION OF POLYCONDENSATES, IN PARTICULAR OF POLYAMIDE 6.6

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM NACHKONDENSIEREN VON POLYKONDENSATEN, INSbesondere VON POLYAMID 6.6

#### (57) Abstract

The invention relates to a process for one-stage subsequent condensation of polycondensates, in particular of polyamide 6.6 granules in a fluidised bed reactor (1). During said process, a partial stream of a carrier gas, where nitrogen ( $N_2$ ) is used as the carrier gas, is removed at a temperature of 20-230 °C from the main stream and is conveyed in such a manner through a gas washing column (15) charged with water that the partial stream of conditioned carrier gas is returned with a point of condensation of 10-80 °C (100 % of relative humidity) into the main stream of the carrier gas. During the cooling phase of the granules, return of the partial stream of carrier gas is stopped. After cooling, the granules are removed and used directly in other applications. Said process achieves the designated viscosity and also a precisely defined level of humidity in the polymer, which level is important for further processing.



#### (57) Zusammenfassung

In einem Verfahren zum einstufigen Nachkondensieren von Polykondensaten, insbesondere von Polyamid 6.6-Granulat in einem Wirbelschichtreaktor (1) wird unter Verwendung von Stickstoff ( $N_2$ ) als Trägergas ein Teilstrom des Trägergases mit einer Temperatur von 20-230 °C dem Hauptstrom entnommen und durch eine mit Wasser beschickte Gaswaschkolonne (15) so geführt, dass der Teilstrom des konditionierten Trägergases mit einem Taupunkt von 10-80 °C (100 % relative Feuchtigkeit) in den Hauptstrom des Trägergases zurückgeführt wird. In der Abkühlphase des Granulats, wird die Zufuhr des Teilstroms des Trägergases abgestellt. Nach dem Abkühlen kann das Granulat ausgetragen und direkt weiterverwendet werden. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird nicht nur die gewünschte Viskosität, sondern auch eine für die Weiterverarbeitung wichtige genau definierte Feuchtigkeit im Polymer erzielt.

#### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

**Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.**

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NZ	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	IU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Eesti	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

**Verfahren zum Nachkondensieren von Polykondensaten,  
insbesondere von Polyamid 6.6.**

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum einstufigen Nachkondensieren von Polykondensaten, insbesondere von Polyamid 6.6 Granulat in einem Wirbelschichtreaktor unter Verwendung von Stickstoff ( $N_2$ ) als Trägergas.
- 10 Zur Herstellung von Filamenten aus Polykondensaten für Industriegarne ist zur Einstellung des Polymerisationsgrades eine thermische Nachbehandlung in festem Zustand erforderlich, die allgemein unter der Bezeichnung Nachkondensation bekannt ist. Bei der
- 15 Nachkondensation von Polyamid 66 wird gewöhnlich das Polyamid in Granulatform in der Wärme im Vakuum behandelt, oder das Granulat wird von einem Inertgas, in der Regel von trockenem Stickstoff durchströmt. Ein Teil des mit Feuchtigkeit und Verunreinigungen beladenen
- 20 Inertgases wird nach dem Durchtritt durch das Granulatbett abgeblasen. Im Inertgaskreislauf befinden sich häufig Entfeuchtungsaggregate wie Tiefkühlfallen, Silikagel oder Molekularsiebe zum Trocknen des Polymers.
- 25 Alle bekannten Verfahren zur Nachkondensation von Polyamid 6.6 benötigen sehr lange Nachkondensationszeiten, in der Regel mehr als 20 Stunden.

Bei der Nachkondensation im festen Zustand wird in der Regel mit Granulat begonnen, welches nicht vollständig trocken ist. Die Einstellung der Feuchte in einem Polyamidgranulat durch Zugabe von Wasser ist bekannt. So 5 wird im Verfahren nach der EP-A-0092898 in wenigsten zwei Stufen zunächst nachkondensiert und anschliessend in einer Konditionierungsphase eine geregelte Menge Wasser dem Polyamid unmittelbar vor dem Aufschmelzen dem Extruder zugeführt. Mit dem bekannten Verfahren soll der 10 Wassergehalt im Polymer vor dem Extrudieren möglichst genau eingestellt werden. Die Zudosierung von Wasser auf das abgekühlte Granulat oder in den heissen Extruder hat jedoch die Nachteile, dass die Dosierung schwanken kann oder auch unerwünschte Temperaturschwankungen auftreten 15 können. In der Regel gehen Teilströme vom Extruder auf mehrere Positionen, welche beispielsweise beim Spinndüsenwechsel unterbrochen werden müssen, so dass die Dosierung von Wasser in aufwendiger Weise angepasst werden müsste. Sowohl die manuelle Zugabe als auch die 20 Dosierung mit einer Pumpe ist zu ungenau, wenn Schwankungen im resultierenden Filament vermieden werden sollen.

Aufgabe der Erfindung ist es, das aus dem vorgelegten 25 Polymer enthaltene Wasser, welches durch das Aufheizen des Granulats aus dem Polymer entweicht, auf einfache Weise abzuführen.

Eine weitere Aufgabe besteht darin, entstehendes 30 Reaktionswasser abzuführen.

Eine weitere Aufgabe besteht darin, dem abgekühlten Polymer einen bestimmten, vorgegebenen Feuchtegehalt zu geben. Durch die Erfindung kann damit auf eine 35 Wasserzugabe vor dem Extruder verzichtet werden.

Eine weitere Aufgabe besteht darin, dass der Feuchtegehalt in weiteren Bereichen einstellbar ist.

Eine weitere Aufgabe besteht darin, die im Trägergas 5 enthaltenen Monomere, Oligomere und Verunreinigungen zu entfernen.

Eine weitere Aufgabe besteht darin, unnötigen 10 Stickstoffverbrauch zu verhindern, welcher dazu gebraucht würde, um feuchten Stickstoff durch trockenen Stickstoff zu ersetzen.

Die vorliegende Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass ein Teilstrom des Trägergases mit einer 15 Temperatur von 20-230°C dem Hauptstrom entnommen und durch eine mit Wasser beschickte Gaswaschkolonne so geführt wird, dass der Teilstrom des konditionierten Trägergases mit einem Taupunkt von 10-80°C (100% relative Feuchtigkeit) in den Hauptstrom des Trägergases 20 zurückgeführt wird.

Ein wesentlicher Vorteil ist darin zu sehen, dass beim Einleiten des heißen Teilstroms des Trägergases in das Wasser beim Abkühlen zunächst alle auskondensierbaren 25 und resublimierbaren Anteile, wie Oligomere, im Wasser abgeschieden werden. Gleichzeitig wird die Temperatur des so gereinigten Trägergases durch die Temperatur des Wassers in der Waschkolonne automatisch vorgegeben, womit auch der Taupunkt des Rückstromes zum Reaktor sehr 30 genau eingestellt werden kann (Sättigung). Der Taupunkt im Reaktor selbst gleicht sich mit fortschreitender Prozessdauer der Kopftemperatur des Wäschers an.

Das hat den weiteren besonderen Vorteil, dass die 35 Regelung sehr einfach zu bewerkstelligen ist. Im Wirbelschichtreaktor selbst kann somit über den Taupunkt auf sehr einfache Weise die Feuchtigkeit des Granulats

während des gesamten Nachkondensationsprozesses unter konstanten Druckverhältnissen gesteuert werden.

Beim Eintritt des Trägergases mit einer Temperatur von  
5 20-230°C, bevorzugt 40-200°C, in die Gaswaschkolonne wird dieses abgekühlt und gibt beim Schmelzspinnen störende Fremdstoffe, wie Monomere und Oligomere ab. Das austretende, gereinigte und mit Wasserdampf gesättigte Trägergas, weist beim Austritt aus der Gaswaschkolonne  
10 eine Temperatur von 10-80°C, insbesondere von 13-40°C, bevorzugt 13-30°C auf, was jeweils zahlenwertmäßig mit dem Taupunkt übereinstimmt.

Damit nach der abgeschlossenen Nachkondensation, gemessen an der relativen Viskosität des Polymers, das heisse Polymergranulat die gewünschte Wassermenge aufzunehmen vermag, wird während der Abkühlphase des Granulats im Wirbelschichtreaktor, die Zufuhr des Trägergases aus dem konditionierten Teilstrom unterbrochen und nur der  
20 Hauptstrom bei abgestellter Heizung bzw. unter Kühlung weiter zirkuliert. Nach Erreichen der gewünschten Austragungstemperatur hat sich der Feuchtigkeitsgehalt des Polymers bereits so rasch einstellt, dass das Granulat sofort ausgetragen werden kann. Die Endfeuchte  
25 des Granulats beträgt, abhängig vom gefahrenen Taupunkt von 0,025 bis 0,08%, bevorzugt 0,03 bis 0,07%. Der jeweilig gewünschte Feuchtigkeitsgehalt des Granulats lässt sich auf diese Weise sehr genau über den Taupunkt regulieren.  
30

Es wurde in überraschender Weise gefunden, dass die Granulatfeuchte am Ende des Nachkondensationsprozesses, d. h., nach der Kühlphase, nur vom Taupunkt im Trägergas zu Beginn der Abkühlphase abhängt. Der Taupunkt seinerseits  
35 hängt nur von den Bedingungen, insbesondere der Waschtemperatur in der Gaswaschkolonne ab.

Das erfindungsgemäss Verfahren soll anhand eines Schemas näher beschrieben werden. Es zeigen:

Fig. 1 ein Verfahrensschema der Erfindung  
5 Fig. 2 Kurven des Verlaufs der Nachkondensation und Abkühlung nach dem erfindungsgemässen Verfahren

In Fig. 1 ist mit dem Bezugszeichen 1 ein Wirbelschichtreaktor bezeichnet. Der Wirbelschichtreaktor 1 ist mit einer Eintragsöffnung 2 für das zu behandelnde Polymer und einer Austrageöffnung 3 für das nachkondensierte Polymer versehen. Im unteren Teil des Wirbelschichtreaktors 1 ist eine Druckleitung 4 für die Zufuhr eines Trägergases über einen Wärmeaustauscher 5 vorgesehen. Der Abgang des Trägergases erfolgt im oberen Teil des Wirbelschichtreaktors 1 über eine Rohrleitung 6, einen Zyklonabscheider 7. Zwischen einem Rohrleitungsteil 9 und dem Wärmeaustauscher 5 ist ein Ventilator 10 installiert. In die Druckleitung 4 mündet eine weitere Leitung 11, die über ein Ventil 12 in einen Leitungsteil 13 führt, die mit einer Gasverteilungseinrichtung 14 an ihrem unteren Ende in einer Gaswäscherkolonne 15 mündet. Die Gaswäscherkolonne 15 weist in ihrem oberen Teil eine Leitung 16 auf, die von einem Regelventil 17 abgeschlossen wird. Ein Leitungsteil 18 führt von der Leitung 16 über ein weiteres Regelventil 19 und eine Leitung 20 in den Rohrleitungsteil 9 des Trägergasstromes. In der Leitung 20 ist ein Regelventil 21 für die Zugabe von Stickstoff vorgesehen. Zur Gaswaschkolonne 15 gehört ein temperaturregulierbarer Kühlwasserkreislauf, bestehend aus einer unteren Rohrleitung 22, einer Pumpe 23, einem Wärmeaustauscher 24 und einer oberen Rohrleitung 25.

In Fig. 2 sind die Kurven des Verlaufs der Granulattemperatur und des Taupunktes während der Aufheizung, Nachkondensation und Abkühlung nach dem erfundungsgemässen Verfahren dargestellt. Es ist die 5 Granulattemperatur und der Taupunkt einer Nachkondensationsschage mit einem Taupunkt-Sollwert von 32°C während der Hochtemperaturphase bis zum Austrag des Granulats gezeigt. Der besseren Übersicht wegen, gilt die linke Ordinate für die Kurve 1; die rechte Ordinate 10 für die Kurve 2. Kurve 1 gibt die Granulattemperatur und Kurve 2 den Verlauf der Taupunkttemperatur wieder. Aus den Kurven ist ersichtlich, dass kurz bevor das Granulat seine maximale Temperatur von 195°C erreicht hat, der Taupunkt seine Höchstmarke von ca. 40°C bereits 15 überschritten hat, danach abnimmt und bis zum Einleiten der Abkühlphase praktisch konstant weiterverläuft.

Im Betrieb ist der Wirbelschichtreaktor 1 mit Polyamid 6.6-Granulat mit einem Wassergehalt von höchstens 0,4% 20 beschickt. Durch das Aufheizen gibt das feuchte Granulat-Polymer Wasser ab, wodurch der Taupunkt des Trägergases ansteigt. Dadurch kann der Taupunkt des Trägergases zunächst zu hoch sein. Ist dies der Fall, wird durch die Gaswaschkolonne dem Hauptkreislauf Wasser 25 entzogen. Die Wirbelschicht wird mittels Trägergasumwälzung erzeugt, wobei der Ventilator 10 das Trägergas mit einem Überdruck über den Wärmeaustauscher 5 durch den nicht gezeigten Siebboden des Wirbelschichtreaktors 1 und das Granulat bläst. Der 30 Druck baut sich nach dem Zyklonabscheider 7 ab, was auch etwa dem Vordruck des Ventilators 10 entspricht. Gleichzeitig wird ein Teilstrom des etwa 190°C aufweisenden Trägergases der Druckleitung 4 entnommen und über die Leitungen 11 und dem Leitungsteil 13 der 35 Gasverteilungseinrichtung 14 zugeführt. Die Gasverteilungseinrichtung 14 begast das in der Gaswäscherkolonne enthaltene Wasser. Dabei wird das Trägergas von

beispielsweise 190°C auf 40°C abgekühlt. Die Temperatur des Wassers in der Gaswäscherkolonne 15 wird über den Wärmeaustauscher 24 gesteuert, wobei der Gaswäscherkolonne über die Rohrleitung 22 das Wasser mittels der 5 Pumpe 23 entnommen wird, durch den Wärmeaustauscher 24 geführt und im oberen Teil über die Rohrleitung 25 über eine Sprücheinrichtung der Gaswaschkolonne 15 wieder zugeführt wird. In der Gaswaschkolonne 15 werden Monomere und Oligomere abgeschieden. Das konditionierte Trägergas 10 verlässt zwischen 13 und 40°C die Gaswaschkolonne 15 über die Leitung 16 und wird über die Leitung 20 dem Hauptkreislauf, der Leitung 9 vor dem Ventilator wieder zugeführt.

15 Beispiel 1

4000 kg Polyamid 6.6-Granulat werden in einem Reaktor von 90 m<sup>3</sup> Gesamtvolumen auf 195°C unter Verwirbelung nach dem Zeitverlauf gemäss Fig. 2 aufgeheizt. Nun wird ein 20 Teilstrom des Trägergases durch die Gaswaschkolonne hindurchgeleitet, wobei die Wassertemperatur 32°C beträgt. Die Prozesstemperatur wird während etwa 2 Stunden gehalten, während der sich der Taupunkt den gewünschten Wert von 32°C einstellt. Nun wird der 25 Teilstrom abgestellt und abgekühlt. Während der Kühlphase wird das im Stickstoff enthaltene Wasser von PA 6.6 absorbiert. Nach dem Abkühlen beträgt die Endfeuchte des Granulates 0.055 % bei einer Genauigkeit von besser als 0.003 %.

30

Beispiel 2

In Beispiel 2 wird die gleiche Menge Polyamid 6.6 Granulat auf 189°C, unter Verwirbeln, nach einem 35 ähnlichen Zeitverlauf wie in Fig. 2 aufgeheizt. Während der konstanten Hochtemperaturphase pendelt sich der Taupunkt auf den gewünschten und von der

Wäschertemperatur vorgegebenen Wert von 13°C ein. Danach wird abgekühlt. Es resultiert eine Endfeuchte im Granulat von 0,033 % mit einer Genauigkeit von besser als ± 0.003 %.

5

Die Ergebnisse sind in der folgende Tabelle zusammengefasst.

Tabelle

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Versuch Nr.	Taupunkt [°C]	Relative Viskosität [RV]	Feuchtigkeit [%]
1	13.0	75.6	0.033
2	13.0	93.5	0.026
3	25.0	76.0	0.045
4	32.0	75.6	0.055
5	38.0	91.5	0.070

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Feuchtigkeit im Granulat in weiten Grenzen in einfacher Weise über den Taupunkt gesteuert werden kann. Die Viskosität hingegen wird durch den zeitlichen Verlauf der Granulattemperatur variiert.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren ist es erstmals möglich, die Nachkondensation und Konditionierung (Einstellen der gewünschten Feuchtigkeit im Granulat) in einem Verfahrensschritt durchzuführen. Die bei der Nachkondensation anfallenden gasförmigen Nebenprodukte sowie Staubpartikel werden auf einfache Weise laufend aus dem Verfahren entfernt. Insbesondere wird eine uniforme Verteilung der Feuchtigkeit im Granulat nur durch Einstellen des Feuchtigkeitsniveaus bei hohen Temperaturen erreicht. Des weiteren werden auch von der Betriebskostenseite erhebliche Einsparungen dadurch

erzielt, dass der Stickstoff als Trägergas kontinuierlich rezirkuliert wird und nur geringe Verluste, die durch Undichtigkeit und Temperatureffekte auftreten können, gedeckt werden müssen.

5

Durch die Erfindung werden mehrere Verfahrensschritte bezüglich des Wasserhaushaltes des Polymers gleichzeitig während der Nachkondensation gelöst. Dadurch kann nicht nur auf eine Wasserzugabe vor dem Extruder verzichtet werden, sondern die Verfahrensstufen Nachkondensation, Trocknung, Feuchtekonditionierung des Granulats und teilweise Entfernung von Verunreinigungen werden gleichzeitig durchgeführt. Dadurch können auch erhebliche Mengen Stickstoff eingespart werden.  
10 Insgesamt wird mit der Erfindung das ganze Verfahren effizienter und wirtschaftlicher gestaltet.  
15

**Patentansprüche**

5

1. Verfahren zum einstufigen Nachkondensieren von Polykondensaten, insbesondere von Polyamid 6.6 - Granulat in einem Wirbelschichtreaktor (1) unter Verwendung von Stickstoff ( $N_2$ ) als Trägergas, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teilstrom des Träergases mit einer Temperatur von 20-230°C dem Hauptstrom entnommen und durch eine mit Wasser beschickte Gaswaschkolonne (15) so geführt wird, dass der Teilstrom des konditionierten Träergases mit einem Taupunkt von 10-80°C (100% relative Feuchtigkeit) in den Hauptstrom des Träergases zurückgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Abkühlphase des Granulats, die Zufuhr des Teilstroms des Träergases unterbrochen wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuerung der Endfeuchte des Granulates beim Austrag über den Taupunkt im Träergas erfolgt, wobei die gemessene Feuchtigkeit im Granulat mit einer Streuung von besser als  $\pm 0.003\%$  gemessen wird.

30

1/1

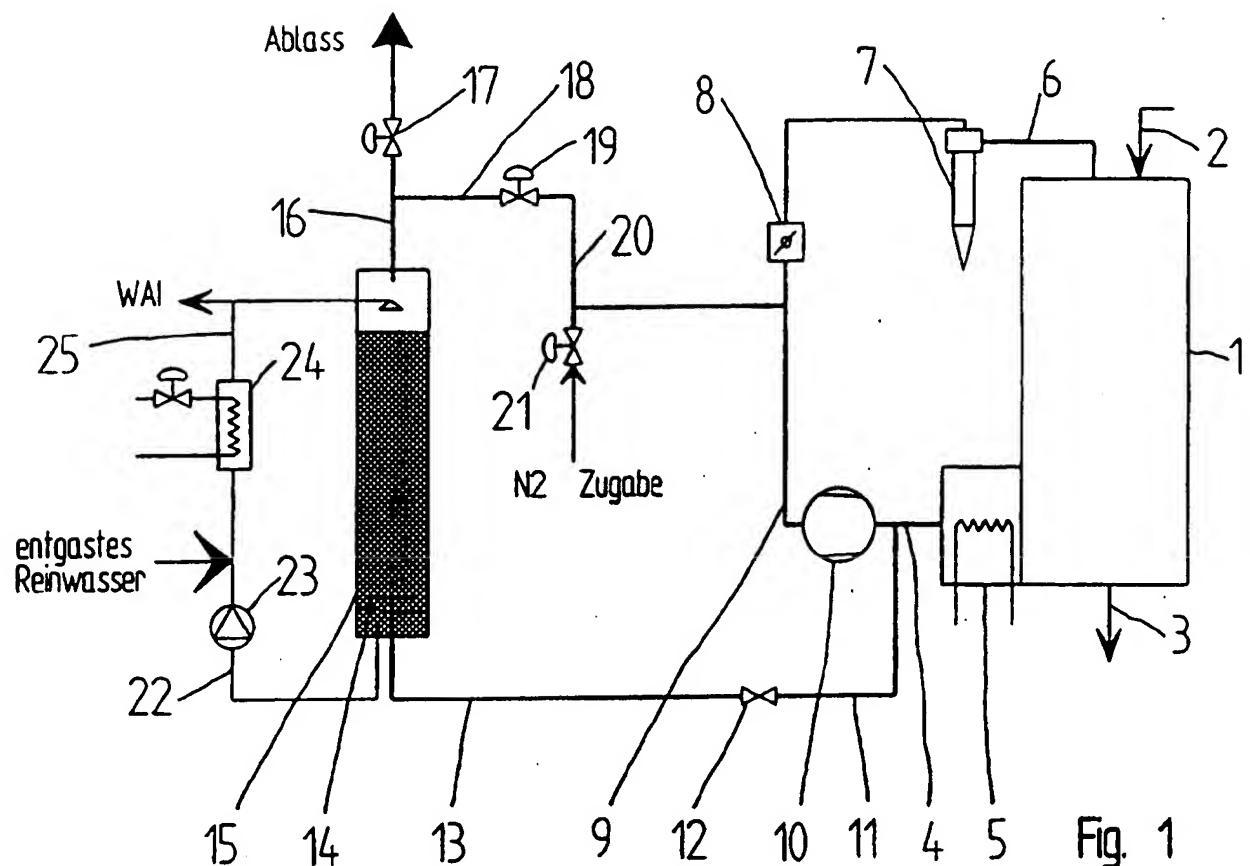


Fig. 1

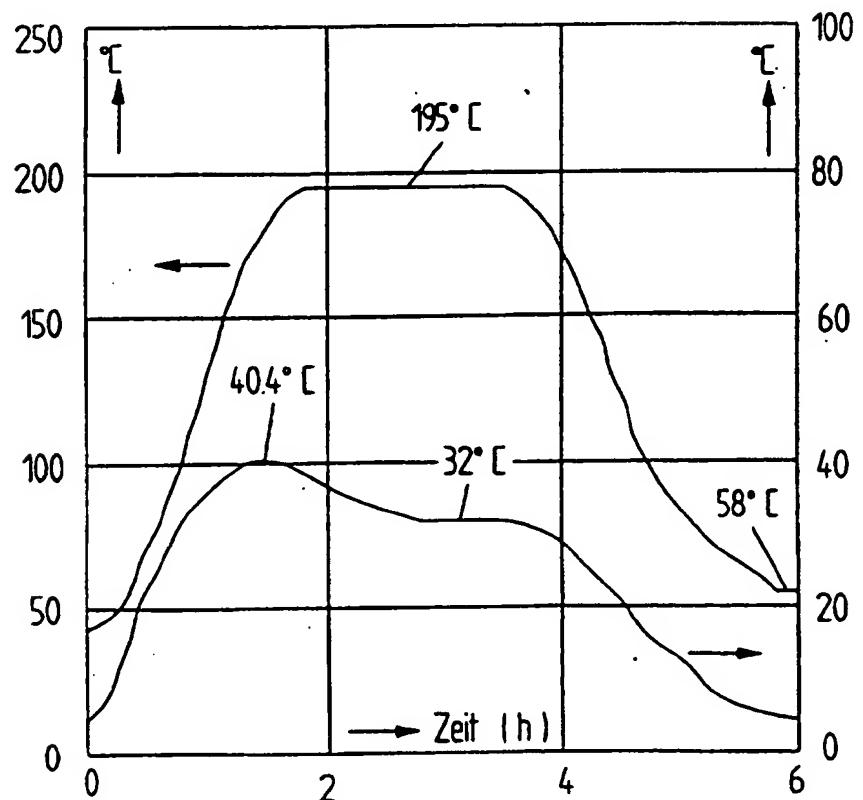


Fig. 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No  
PCT/CH 95/00307

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 6	C08G69/28	C08G69/46	C08J3/00	C08J5/00
-------	-----------	-----------	----------	----------

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08G C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	CH,A,686 308 (RHÔNE-POULENC VISCOSUISSE) 29 February 1996 see the whole document ----	1-3
A	EP,A,0 092 898 (ICI) 2 November 1983 cited in the application -----	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

'&' document member of the same patent family

2

Date of the actual completion of the international search

27 August 1996

Date of mailing of the international search report

28 / 08 / 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Leroy, A

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Internat'l Application No

PCT/CH 95/00307

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
CH-A-686308	29-02-96	NONE		
EP-A-92898	02-11-83	AU-B-	557466	24-12-86
		AU-B-	1231183	03-11-83
		DE-A-	3382683	24-06-93
		DE-T-	3382683	28-10-93
		JP-A-	58197307	17-11-83
		US-A-	4591468	27-05-86

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Ies Aktenzeichen  
PCT/LH 95/00307

**A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes**  
IPK 6 C08G69/28 C08G69/46 C08J3/00 C08J5/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
IPK 6 C08G C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	CH,A,686 308 (RHÔNE-POULENC VISCOSUISSE) 29.Februar 1996 siehe das ganze Dokument ---	1-3
A	EP,A,0 092 898 (ICI) 2.November 1983 in der Anmeldung erwähnt -----	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

2

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28.08.96

27.August 1996

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Leroy, A

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/CH 95/00307

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CH-A-686308	29-02-96	KEINE	
EP-A-92898	02-11-83	AU-B- 557466	24-12-86
		AU-B- 1231183	03-11-83
		DE-A- 3382683	24-06-93
		DE-T- 3382683	28-10-93
		JP-A- 58197307	17-11-83
		US-A- 4591468	27-05-86